

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C01B 31/10</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/21616</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>18. Juli 1996 (18.07.96)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE96/00011</b>		(81) Bestimmungstaaten: CA, CN, CZ, HU, JP, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>5. Januar 1996 (05.01.96)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 00 573.2 11. Januar 1995 (11.01.95) DE 195 08 565.5 10. März 1995 (10.03.95) DE		20 11/25/97 5/26/98  ↔ 08/860,780 (ordered) (ABN)  5380594	
(71)(72) Anmelder und Erfinder: VON BLÜCHER, Hasso [DE/DE]; Parkstrasse 10, D-40699 Erkrath (DE). DE RUITER, Ernest [NL/DE]; Höhenstrasse 57a, D-51381 Leverkusen (DE).			
(74) Anwalt: EGGERT, Hans-Günther; Rüderscheidtstrasse 1, D-50935 Köln (DE).			
(54) Titel: PROCESS FOR PRODUCING GRANULATED ACTIVE CARBON			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KÖRNIGER AKTIVKOHLE <b>5209887</b>			
(57) Abstract			
A process for producing granulated active carbon in which beads of a styrene divinyl benzole copolymer matrix, which is in particular constituted by anion exchangers and their preliminary stage, are swollen with concentrated sulphuric acid at a temperatures of at least 750 °C and the product of pyrolysis is then activated at temperatures of 800 to 900 °C.			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle, bei dem man Kugelchen einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix, bei der es sich insbesondere um Anionenaustauscher und deren Vorstufe handelt, mit konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen bis mindestens 750 °C schwelt und anschließend das Pyrolyseprodukt bei Temperaturen von 800 bis 900 °C aktiviert.			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NK	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Canada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eesti	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle

## Beschreibung

Adsorptive Verfahren haben zum Ziel, Stoffe zu trennen bzw. Flüssigkeiten oder Gase von unerwünschten Begleitstoffen zu befreien. Eines der ältesten und noch heute am häufigsten eingesetzten Adsorbentien ist Aktivkohle, welche dem Fachmann als Pulverkohle, Kornkohle und Formkohle bekannt ist. Eine besondere Form der Kornkohle ist die Kugelkohle, die wegen ihrer hohen Festigkeit und guten Rieselfähigkeit für besondere Anwendungen sehr geschätzt ist. Kugelkohlen haben durchwegs Durchmesser unter 1 mm. Kugelkohle kann entweder aus Pechen (DE-A-29 32 257) oder speziell für diesen Zweck synthetisierten porösen Polymeren (US-A-4 040 990) hergestellt werden. Neuerdings ist es gelungen, aus verbrauchten Kationenaustauschern ebenfalls eine gute Kugelkohle herzustellen (DE-A-43 04 026). Zwar können auch neue, ungebrauchte Kationenaustauscher als Ausgangsmaterial dienen, aber es ist zu befürchten, daß bei diesem Verfahren die Wirtschaftlichkeit nicht mehr gegeben ist.

Ionenaustauscher werden in mehreren Stufen hergestellt, wie am Beispiel eines klassischen makroporösen Kationenaustauschers gezeigt werden soll: Zuerst werden die Monomeren - hauptsächlich Styrol mit etwas Divinylbenzol - in Emulsion polymerisiert. Die ölige Phase enthält neben einem Lösungsmittel die Monomeren, Stabilisatoren und Initiatoren. Vor Beendigung der Polymerisation werden die Mikrotröpfchen der Emulsion zu porösen Kügelchen koaguliert, die jeweils aus 1 bis 3 Millionen Mikrotröpfchen bestehen. Inzwischen haben sich in den Mikrotröpfchen Polymerketten gebildet, zwischen denen sich noch das Lösungsmittel befindet. Letzteres wird in der darauf folgenden Produktionsstufe wiedergewonnen, so daß ein Polymerskelett ohne aktive Gruppen resultiert. Es bilden sich Hohlräume nicht nur zwischen den Mikrotröpfchen, sondern auch zwischen den Polymerketten.

- 2 -

- Die so erhaltene Vorstufe für die Herstellung makroporöser Kationenaustauscher ist trocken. In einem weiteren Schritt wird das Polymer skelett mit der 6- bis 10fachen Menge Schwefelsäure polysulfoniert. Die überschüssige Schwefelsäure muß in mehreren Schritten mühsam ausgewaschen werden. Der fertige Kationenaustauscher hat dann eine Austauschkapazität von etwa 4 mequ/g Sulfonsäuregruppen und noch etwa 50 % Feuchte.
- 5
- Ein weiteres Verfahren, Ionenaustauscher herzustellen, ist die Tröpfchenpolymerisation. Dabei werden gelartige Kugelchen erhalten, die quellfähig sein müssen, da sie keine eigentlichen Poren besitzen. Aus diesem Grund beträgt der Divinylbenzol-Anteil 8 % oder weniger. Die Sulfonation ist möglich, weil die Polymerkugelchen in Schwefelsäure quellen.
- 10
- 15
- Die Herstellung von Ionenaustauscherharzen vom Geltyp und von makroporösen (makroretikulierten) Ionenaustauscherharzen ist in dem Buch von Konrad Dorfner, „Ion Exchangers“, Walter de Gruyter, Berlin/New York (1991) auf den Seiten 22 bis 24 und 201 bis 210 beschrieben.
- 20
- 25
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Herstellung körniger Aktivkohle aus Kationenaustauschern eine weitere Rohstoffbasis zu finden und die Adsorbentien daraus mit höherer Ausbeute herzustellen.
- 30
- Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die trockenen Kugelchen aus dem Polymerskelett, d.h. einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix nach Entfernung des Lösungsmittels, also vor der Sulfonierung, mit guter Ausbeute in Aktivkohlekugelchen umgesetzt werden können, wenn beim Carbonisieren bereits zu Beginn Schwefelsäure zugesetzt wird. Das Gleiche gilt auch für Ionenaustauscher oder deren Vorstufen, die stickstoffhaltige basische Gruppen oder Carboxylgruppen enthalten.

- 3 -

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle, bei dem man Kügelchen einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix mit 5 bis 50 Gew.-% Schwefelsäure, bezogen auf die Trockensubstanz der Matrix, bei Temperaturen bis 5 mindestens 750 °C, vorzugsweise bis 900 °C, schwelt und anschließend das Pyrolyseprodukt bei Temperaturen von 800 bis 900 °C aktiviert.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine wasserfreie Matrix eingesetzt. Die Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix ist insbesondere die Vorstufe der Herstellung von Anionenaustauschern oder von Kationenaustauschern ohne Sulfonsäuregruppen. Es kann sich um eine Vorstufe vom Typ eines makroporösen Polymeren oder vom Gel-Typ handeln. Die Matrix kann aber z.B. auch in Form von fertigen Anionenaustauschern vorliegen. Dann empfiehlt es sich, die eingesetzten Anionenaustauscher vor der Behandlung mit der Schwefelsäure zu trocknen.

Die Menge an eingesetzter Schwefelsäure beträgt vorzugsweise 10 bis 20 15 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Schwefelsäure in Form von konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum eingesetzt werden.

Wenn eine Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix mit basischen Gruppen eingesetzt wird, sollte die eingesetzte Schwefelsäuremenge um die zur Neutralisierung der basischen Gruppen erforderliche Menge erhöht werden.

Bei der Schwelung bzw. Pyrolyse laufen folgende Reaktionen ab: Bei 30 den makroporösen Polymeren dringt die Schwefelsäure in die Poren ein, ohne daß eine nennenswerte Quellung auftritt. Bei den gelartigen Polymeren findet hingegen eine merkliche Quellung statt. Beim Erhitzen werden die Kügelchen schwarz. Bis etwa 200 °C verdampft neben Wasserdampf etwas Schwefelsäure. Die meiste Schwefelsäure

entweicht jedoch als SO<sub>2</sub>. Die Schmelzung in Gegenwart der Schwefelsäure ermöglicht eine hohe Ausbeute an Restkohlenstoff, d.h. fixierten Kohlenstoff. Der von 50 °C bis ca. 220 °C auftretende Gewichtsverlust (Thermowaage) ist im wesentlichen auf entweichendes SO<sub>2</sub>, etwas

- 5 Wasserdampf und noch abdampfende Schwefelsäure zurückzuführen.  
Der ohne Schwefelsäurezugabe zwischen 360 und 440 °C auftretende  
hohe Gewichtsverlust geht um 70 bis 80 % zurück. Das dabei zu  
beobachtende Verklumpen unterbleibt, und das Pyrolyseprodukt ist  
rieselfähig. Nach Carbonisierung bis 900 °C wird ein Gewichtsverlust,  
bezogen auf Trockensubstanz, von ca. 45 bis 50 % festgestellt. Das  
carbonisierte Material kann anschließend auf eine dem Fachmann  
bekannte Weise aktiviert werden.

Das Verhalten für makroporöse und gelartige Polymere bei der Schwelung ist sehr ähnlich, letztere haben jedoch nach dem Carbonisieren höhere Rütteldichten (0,9 gegenüber 0,7). Die BET-Oberfläche ist dagegen bei den makroporösen Polymeren höher (400-600 m<sup>2</sup>/g gegenüber 150 m<sup>2</sup>/g). Grundsätzlich sollte die Schwelung mindestens bis 750 °C, vorzugsweise bis 850 bis 900 °C, durchgeführt werden.

- 20 Nach dem Schwelen muß aktiviert werden. Das Aktivieren ist ein gezielter Abbrand, der mit einem oxidierenden Gas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) vornehmlich zwischen 850 °C und 900 °C durchgeführt wird. Damit wird das Poresystem für die Adsorption zugänglich gemacht. Das  
25 Resultat sind Aktivkohlekügelchen mit BET-Oberflächen von 900 bis 1.500 m<sup>2</sup>/g und Rütteldichten von 450 bis 800 g/l.

Ein ca. 0,5 mm großes Kugelchen kann, ohne zu brechen, je nach Ausgangsmaterial und Aktivierungsgrad mit 10 bis 100 N belastet werden.

- Schwelen und Aktivieren können ineinanderübergehen, d.h. praktisch in einem Arbeitsgang durchgeführt werden, wenn man gegen Ende der Schwellstufe ab 750 - 800 °C ein oxidierendes Gas, beispielsweise

- 5 -

$\text{H}_2\text{O}$ , mit einbläst und nach Erreichen einer Temperatur von 850 bis 900 °C, dort noch einige Zeit verweilt.

5 Die Schwelung und Aktivierung können beide im Drehrohrofen durchgeführt werden. Darüber hinaus kann die Aktivierung des geschwelten Materials auch in einer Wirbelschicht durchgeführt werden.

#### Beispiel 1

- 10 Bei der Herstellung eines herkömmlichen Kationenaustauschers vom Geltyp (Basis Styrol, Divinylbenzol) wurden vor der Sulfonation 10 kg Kügelchen, die lediglich aus dem Polymerskelett, also ohne die für den Ionenaustausch erforderlichen chemischen Gruppen, dem Materialfluß entnommen. Die Kügelchen wurden in einem säurebeständigen Drehrohrofen der Fa. Plec (Köln) zusammen mit 1 kg konzentrierter Schwefelsäure in Stickstoffatmosphäre folgender thermischer Behandlung unterworfen:
- Aufheizen auf 200 °C, (2 °C/min) und 20 min verweilen; es entweicht etwas Wasserdampf,  $\text{SO}_2$  und etwas Schwefelsäure.
- 15 Aufheizen auf 300 °C (3 °C/min); es entweichen Kohlenwasserstoffe (Depolymerisation), Wasserdampf,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$ .
- Aufheizen auf 400 °C (5 °C/min); es entweicht  $\text{SO}_2$  und etwas  $\text{CO}_2$ .
- Aufheizen auf 800 °C (3 °C/min); es entweicht  $\text{CO}_2$ , später CO, etwas KW und  $\text{SO}_2$ ; das Material schrumpft.
- 20 Aufheizen auf 900 °C (3 °C/min); keine wesentlichen Veränderungen. Der Gewichtsverlust, bezogen auf Trockensubstanz, beträgt ca. 45 %. Das carbonisierte Material hat eine Rütteldichte von ca. 0,9, eine BET-Oberfläche von ca. 150  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Druckfestigkeit von ca. 100 N pro Kügelchen von 0,6 mm Durchmesser.
- 25 Das gesamte geschwelte Material (3,85 kg) wurde im gleichen Drehrohrofen bei 900 °C mit einem Gemisch aus 75 %  $\text{N}_2$  und 25 %  $\text{H}_2\text{O}$  begast und nach 2 Stunden im Ofen abgekühlt.
- 30 Es resultierte eine Kugelkohle mit Rütteldichte von 0,72, einer BET-Oberfläche von ca. 1.300  $\text{m}^2/\text{g}$  und einer Druckfestigkeit von 45 N pro

- 6 -

Kügelchen von 0,5 mm. Die Ausbeute betrug, bezogen auf geschweltes Material, 66 % (2,55 kg).

**Beispiel 2**

5 Bis zur Schwelltemperatur von 700 °C war der Ablauf der gleiche wie in Beispiel 1. Dann wurde ein N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemisch (75/25) eingeführt, so daß ab 700 °C zu Ende geschwelt und gleichzeitig aktiviert wurde. Im Endprodukt wurden keine wesentlichen Unterschiede zu Beispiel 1 festgestellt.

10

**Beispiel 3**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 wurde ein makroporöses Vorprodukt eines Kationenaustauschers geschwelt und aktiviert. Abgesehen von einer schnelleren Aktivierung (1 Stunde gegen 2 1/2 Stunden) und einer geringeren Rütteldichte (0,53 gegenüber 0,72) wurden keine wesentlichen Unterschiede zu Beispiel 1 registriert.

15

**Beispiel 4**

20 In einen Drehrohrofen aus Spezialstahl und einer Kapazität von 20 l wurden 10 kg des Anionenaustauschers DOW Mono 66 mit 50 % Feuchtegehalt, 2,4 kg Schwefelsäure 96 %, bis zur Erreichung einer Temperatur von 890 °C geschwelt. Der Temperaturanstieg betrug etwa 1 °C/min.

25

Ab 260 °C und bis ca. 320 °C wurde viel Schwefeldioxid freigesetzt. Nach Erreichung der Temperatur von 890 °C wurde abgekühlt. Die Kügelchen des Pyrolyseprodukts waren glänzend und hatten ein Schüttgewicht von ca. 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Die Ausbeute bezogen auf Trockensubstanz betrug 46 %.

30

Die geschwelten Kügelchen konnten bei 900 °C mit einem Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch im Verhältnis 4 : 1 sowohl im Drehrohr wie in der Wirbelschicht zu guten Adsorbentien einer inneren Oberfläche nach BET von 1.300 m<sup>2</sup>/g aktiviert werden. Die Ausbeuten, bezogen auf Trockenprodukt, betrug 32 %.

- 7 -

#### **Vergleichsversuch**

Im gleichen Drehrohrofen und unter gleichen Bedingungen wie von Beispiel 4 wurde die gleiche Menge des Anionenaustauschers ohne Schwefelsäurezusatz geschwelt. Die Ausbeute an Schwelprodukt,  
5 bezogen auf die Trockensubstanz des eingesetzten Anionenaus-  
tauschers betrug nur 19 %. Die Kugelchen waren überwiegend blasig  
und oft zerstört. Wegen der schlechten Ausbeute wurde der Versuch  
nicht fortgesetzt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle, dadurch gekennzeichnet, daß man Kugelchen einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix mit 5 bis 50 Gew.-% Schwefelsäure, bezogen auf die Trockensubstanz der Matrix, bei Temperaturen bis mindestens 750 °C, vorzugsweise bis 900 °C, schwelt und anschließend das Pyrolyseprodukt bei Temperaturen von 800 bis 900 °C aktiviert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß konzentrierte Schwefelsäure eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Oleum eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine wasserfreie Matrix eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix die Vorstufe von Anionenaustauschern ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrol-Divinylbenzol-Polymermatrix die Vorstufe von Kationenaustauschern ohne Sulfonsäuregruppen ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix in Form von Anionenaustauschern vorliegt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Anionenaustauscher vor der Behandlung mit der Schwefelsäure getrocknet werden.

-9-

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Schwefelsäure, bezogen auf die Trockensubstanz 10 bis 15 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Fällen, in denen die Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix basische Gruppen enthält, die angewendete Schwefelsäuremenge um die zur Neutralisierung der basischen Gruppen erforderliche Menge erhöht wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufe ein makroporöses Polymer ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufe ein Polymer vom Gel-Typ ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe bis mindestens 750 °C, vorzugsweise bis 850-900 °C, geschwelt wird und in einer zweiten Stufe bei 800-900 °C, vorzugsweise 850-900 °C, aktiviert wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung mit Wasserdampf durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung mit Luftsauerstoff durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung mit CO<sub>2</sub> durchgeführt wird.

-10-

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwellvorgang in einem Drehrohrofen durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung in einem Drehrohrofen durchgeführt wird.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwellung und die Aktivierung in einem Arbeitsgang durchgeführt werden, wobei der anfangs inerten Atmosphäre ab 750-800 °C ein oxidierendes Gas zugegeben wird.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung in Wirbelschicht durchgeführt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 96/00011

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C01B31/10

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012 no. 050 (C-476) ,16 February 1988 & JP,A,62 197308 (JAPAN ORGANO CO LTD;OTHERS: 01) 1 September 1987, see abstract	1,2,9,13
A	EP,A,0 326 271 (ROHM & HAAS COMPANY) 2 August 1989  see claims 1-13 see page 3, line 12 - line 20 see page 3, line 50 - page 4, line 53 see examples 14,15  ---	1-5,7-9, 11,13, 14,16-19

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 1996

Date of mailing of the international search report

18-04-96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 96/00011
---

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 687 941 (VON BLÜCHER HASSO & DE RUITER ERNEST) 3 September 1993  see the whole document & DE,A,43 04 026 cited in the application ---	1,7, 11-14, 16-20
A	DD,A,63 768 (REUTER H. & AL.) 20 September 1968  see the whole document ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7824 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 78-43050A & JP,A,53 050 088 ( SUMITOMO CHEM CO LTD) , 8 May 1978 see abstract ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 10, 6 March 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 76950v, ARTYUSHENKO V.V. & AL. 'Activation of styrene-divinylbenzene copolymer in a fluidized bed' page 61; see abstract & KHIM. TEKHNOL., no. 6, 1988 pages 45-51,	1,20
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 4, 26 July 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 30980n, SENTEK JAN & AL. 'Manufacture of a carbon sorbent for medical use' page 174; see abstract & PREZM. CHEM., vol. 72, no. 5, 1993 pages 205-207, -----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/DE 96/00011

Patent document cited in search report	Publication date	Patient family member(s)		Publication date
EP-A-326271	02-08-89	US-A-	4839331	13-06-89
		AU-B-	2879489	03-08-89
		CA-A-	1332167	27-09-94
		CN-B-	1028494	24-05-95
		JP-A-	1308817	13-12-89
		US-A-	4957897	18-09-90
		US-A-	5104530	14-04-92
		US-A-	5094754	10-03-92
FR-A-2687941	03-09-93	CA-A-	2090649	29-08-93
		DE-A-	4304026	02-09-93
		GB-A,B	2265143	22-09-93
		JP-A-	6092615	05-04-94
DD-A-63768		NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat... das Altenzeichen

PCT/DE 96/00011

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C01B31/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK  
**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012 no. 050 (C-476), 16. Februar 1988 & JP,A,62 197308 (JAPAN ORGANO CO LTD;OTHERS: 01) 1. September 1987, siehe Zusammenfassung --- EP,A,0 326 271 (ROHM & HAAS COMPANY) 2.August 1989 siehe Ansprüche 1-13 siehe Seite 3, Zeile 12 - Zeile 20 siehe Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 53 siehe Beispiele 14,15 ---	1,2,9,13
A	-/-	1-5,7-9, 11,13, 14,16-19

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' B\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*' T\* Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*' X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfandnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*' Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfandnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*' A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28.März 1996

18-04-96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaunus 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00011

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 687 941 (VON BLÜCHER HASSO & DE RUITER ERNEST) 3.September 1993  siehe das ganze Dokument & DE,A,43 04 026 in der Anmeldung erwähnt ---	1,7, 11-14, 16-20
A	DD,A,63 768 (REUTER H. & AL.) 20.September 1968 siehe das ganze Dokument ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7824 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 78-43050A & JP,A,53 050 088 ( SUMITOMO CHEM CO LTD) , 8.Mai 1978 siehe Zusammenfassung ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 10, 6.März 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 76950v, ARTYUSHENKO V.V. & AL. 'Activation of styrene-divinylbenzene copolymer in a fluidized bed' Seite 61; siehe Zusammenfassung & KHIM. TEKHNOL., Nr. 6, 1988 Seiten 45-51, ---	1,20
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 4, 26.Juli 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 30980n, SENTEK JAN & AL. 'Manufacture of a carbon sorbent for medical use' Seite 174; siehe Zusammenfassung & PREZM. CHEM., Bd. 72, Nr. 5, 1993 Seiten 205-207, -----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-326271	02-08-89	US-A- 4839331 AU-B- 2879489 CA-A- 1332167 CN-B- 1028494 JP-A- 1308817 US-A- 4957897 US-A- 5104530 US-A- 5094754	13-06-89 03-08-89 27-09-94 24-05-95 13-12-89 18-09-90 14-04-92 10-03-92
FR-A-2687941	03-09-93	CA-A- 2090649 DE-A- 4304026 GB-A,B 2265143 JP-A- 6092615	29-08-93 02-09-93 22-09-93 05-04-94
DD-A-63768		KEINE	